Aus dem Hygienischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster (Westf.)
(Direktor: Prof. Dr. K. W. Jötten).

Versuche über wirksame Beeisenung zur Aufbereitung und Entfärbung humusstoffhaltiger Wässer

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde
der Hohen Medizinischen Fakultät der Westfälischen
Wilhelms-Universität zu Münster (Westf.)

vorgelegt von

Elisabeth Capelle
Zahnärztin aus Oberhausen-Sterkrade (Rhld.)

Dissertations-Druckerei Heinr. & J. Lechte, Emsdetten (Westf.)
1938

Aus dem Hygienischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster (Westf.)
(Direktor: Prof. Dr. K. W. Jötten).

Versuche über wirksame Beeisenung zur Aufbereitung und Entfärbung humusstoffhaltiger Wässer

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde
der Hohen Medizinischen Fakultät der Westfälischen
Wilhelms-Universität zu Münster (Westf.)

vorgelegt von
Elisabeth Capelle
Zahnärztin aus Oberhausen-Sterkrade (Rhld.)

Dissertations-Druckerei Heinr. & J. Lechte, Emsdetten (Westf.)
1938

Tag der mündlichen Prüfung: 4. April 1938.

Dekan: Herr Prof. Dr. Heiderich

Berichterstatter: Herr Prof. Dr. Sartorius
und Herr Prof. Dr. Jötten.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung des Hygienischen Instituts der Westfälischen
Wilhelms-Universität Münster (Westf.)

Versuche über wirksame Beeisenung zur Aufbereitung und Entfärbung humusstoffhaltiger Wässer.

In manchen Gegenden sowohl Deutschlands wie auch anderer europäischer Länder besteht vielfach die Notwendigkeit zur Trinkwasserversorgung Grundwasser heranzuziehen, welches durch die Anwesenheit von Humusstoffen eine gelbliche bis bräunliche Färbung aufweist und nicht sehr appetitlich erscheint. Wenn mit dem Genuß solcher Wässer auch kein direkter gesundheitlicher Schaden verbunden zu sein scheint, so ruft doch das schlechte Aussehen und der vielfach erdige und muffige Geschmack das Bedürfnis wach, solche Wässer mit Hilfe gut durchführbarer Reinigungsmaßnahmen klären und geschmacklich verbessern zu können. Leider erweist sich indes die einwandfreie Aufbereitung der humusstoffhaltigen Grundwässer bisher als ein Problem mit vielen Schwierigkeiten. Das liegt sowohl in der wechselvollen Natur der zu entfernenden Stoffe und ihrer Eigenschaften selbst begründet, wie auch in der Tatsache, daß der sonstige Wassercharakter bei Anwesenheit von Humusstoffen sehr verschieden sein kann. Was zunächst die Humusstoffe und ihre Eigenschaften betrifft, so ist noch nicht ganz klar gestellt, welcher genaueren Herkunft oder chemischen Konstitution sie sind. Wir wissen natürlich, daß sie sich bei der Vermoderung von Pflanzenteilen unter Luftabschluß bilden, aber ob sie sich aus der Cellulose oder dem Lignin herleiten, ist schon strittig. Für die Praxis der Wasserreinigung stellen sich die bisherigen experimentellen Forschungen über die Herkunft und Konstitution der Humusstoffe als weniger wichtig heraus, als eine gewisse allgemeine Zerlegung der Humusstoffe in 3 Körperklassen mit verschiedenem C. u. H.-gehalt, die von Odén mit dem Namen Humussäuren, Hymatomelansäuren und Fulvosäuren bezeichnet worden sind. Die beiden ersteren Stoffklassen sind sich dabei in vielen Eigenschaften vor allem der Neigung zur Bildung kolloider Lösungen sowie im Verhalten der Humate ähnlich, sollen sich aber abgesehen von der etwas großen Wasserlöslichkeit der Hymatomelansäuren vor allem durch die Alkohollöslichkeit der Hymatomelansäuren trennen lassen, während die Fulvosäuren sich von den vorigen unter anderem vor allem durch ihre weit stärkere echte Wasserlös-

lichkeit und durch ihre goldgelbe bis blaßgelbe Färbung von den mehr bräunlich gefärbten anderen Humusstoffen unterscheiden.

Um nun eine Befreiung der Grundwässer von den färbenden Humusstoffen herbeizuführen, wurde in der Aufbereitungspraxis bisher im allgemeinen entweder der Versuch gemacht, durch Belüftungsmaßnahmen allein oder in Verbindung mit zugesetzten Fällungsstoffen wie Aluminiumsulfat oder Eisensalzen, eine direkte oder indirekte Ausfällung der Humusstoffe zu bewirken, die dann durch Filter zurückgehalten wurden. Dies führte jedoch nur in einem kleinen Teil der Fälle zu Erfolgen und zwar nur dann, wenn der sonstige chemische Wassercharakter die Wirkungen der Zusatzstoffe oder der Belüftung unterstützte. Insbesondere war es dabei notwendig, daß einerseits bei bloßen Belüftungsmaßnahmen neben den Humusstoffen überschüssige Eisenverbindungen im Wasser vorlagen, die bei Belüftung eine Umbildung in unlösliches Eisenhydroxyd erlitten, das seinerseits dann mit den gleichzeitig gebildeten Eisenhumaten ausflockte; andererseits konnten bei Zusätzen von Aluminiumsulfat oder Eisensalzen durch die gleichzeitige Anwesenheit von Calciumbikarbonat flockige Niederschlagsbildungen ausgelöst werden, durch die ebenfalls ein Mitreißen der Humusstoffe bewirkt wurde.

In sehr vielen Fällen jedoch bot der sonstige Wassercharakter für die Entfernung der färbenden Stoffe durch die angeführten Maßnahmen keine unterstützende Handhabe. Die gefärbten Grundwässer blieben in solchen Fällen trotz der genannten Zusätze braun oder gelb, und man mußte dann unter Umständen zu weiteren andersartigen Zweitzusätzen greifen, um eine Flockenbildung und mittelbar durch diese eine gewisse Reinigungswirkung erzielen zu können. Es lag daher nahe, einmal grundsätzlich den auftretenden Schwierigkeiten nachzugehen und eine Reinigungsmethode zu suchen, welche ganz besonders die Eigenschaften der Humusstoffe beachtet und von diesen ausgehend die Behandlung aufnimmt.

Nach den Ausführungen und bisherigen Versuchen von Sartorius muß man dabei von dem Bestreben ausgehen, die Humusstoffe zunächst in ihre schwerstlösliche Zustandsform zu bringen. Nach den Angaben von Odén ist eine solche Schwerlöslichkeit der Humate besonders dann gegeben, wenn

sie in der Form von Ferri- und Ferrohumaten vorliegen. Danach wäre also zunächst dafür zu sorgen, daß, falls nicht schon genügend Eisenverbindungen im Wasser an sich vorhanden sind, Eisen in möglichst reaktionsfähiger Form in das zu reinigende Wasser hineingebracht wird. Dies hat gleichzeitig den anderen Vorteil, daß nach den Untersuchungen Odén's die schwerlöslichen Eisenhumatverbindungen auch leichter ausgeflockt werden können, da kolloides Eisenhumat gerade gegen schon geringe Eisensalzkonzentrationen besonders elektrolytempfindlich ist.

Da hiernach im Prinzip die Behandlung resp. Entfärbung huminsaurer Wässer mit Eisen oder Eisenverbindungen in geeigneter Form zweckmäßigerweise eingeleitet werden muß, wurde von Sartorius zuerst der Versuch gemacht, das notwendige Eisen in der Form dem Rohwasser zuzuführen, daß das Wasser zunächst durch Belüftung mit Sauerstoff möglichst gesättigt wurde, um dadurch Eisen von unter Wasser befindlichen Eisenteilchen lösen zu können. Dieses gelöste Eisen sollte dann teils mit den Humusstoffen unter Humatbildung in Reaktion treten, teils eine Ausflockung als Eisenhydroxyd erleiden. Im Anschluß daran sollte dann durch Filter mit Magnomasse, die für die Enteisenung als besonders geeignet bekannt sind, das ausgeflockte Eisenhydroxyd mitsamt den mitgerissenen Eisenhumatkolloiden zurückgehalten werden. Dieses Aufbereitungsverfahren, das in Laboratoriumsversuchen zunächst recht gute Ergebnisse gezeigt hatte, ließ jedoch in etwas größeren Versuchsanordnungen in der Praxis gewisse Nachteile insofern erkennen, als die Eisenlösung allmählich eine Abnahme zeigte und damit die Entfärbungswirkung unvollkommen wurde. Es mußten daher weitere experimentelle Versuche unternommen werden, wie schnell eine Verminderung der Eisenlösung zu erwarten war, und ob man nicht durch einfachere Vorrichtungen in der Lage war, den Grad der Beeisenung in gleichmäßiger ausreichender Höhe zu halten.

Die Versuche hierzu wurden von mir in folgender Versuchsanordnung durchgeführt: Ein zylinderisches Gefäß von 40 cm Höhe und 25 cm Durchmesser wurde oben und unten mit je einem Zuführungshahn und einem konisch auslaufenden Schlammablaß versehen. In der Mitte des zylinderischen Gefäßes befand sich ein eingelötetes durchlöchertes Messingblech, welches zur Aufnahme der Eisenteilchen diente. Die

Eisenteilchen waren kugelich, maßen 2 mm im Durchmesser und wurden in einer Menge von 3 kg auf das Filterblech verteilt. Das mit Sauerstoff gesättigte Wasser — es handelte sich bei diesen Versuchen um das mittelharte Leitungswasser der Stadt Münster — wurde durch den unteren Zuführungshahn mit geeignetem Druck eingeleitet und floß aus dem oberen Hahn in einer Menge von 0,5 Liter pro Minute wieder ab. Die Sauerstoffsättigung des Wassers betrug 8—9 mgr/l.

Die bei dieser Durchflußgeschwindigkeit im ausfließenden Wasser gefundene Eisenmenge betrug anfänglich 5 mgr/l. Sie ging jedoch schon im Verlauf von mehreren Stunden auf etwa 2—3 mgr/l. zurück. Am nächsten Morgen, nach der Nachtpause, in welcher der Durchfluß ausgesetzt worden war, betrug die gelöste Eisenmenge nur noch 1 mgr/l, am nächstfolgenden Tage nur noch 0,6 mgr/l und am vierten Tag schließlich nur noch 0,4 mgr/l. Während dieser Tage war der Zustand des Filters genau beobachtet worden. Es zeigte sich dabei, daß sich einerseits zwischen die Eisenteilchen Eisenhydroxydschlamm abgesetzt hatte, andererseits waren die Eisenteilchen selbst an ihren Oberflächen, zwar nicht mit Rost, aber mit einer dunklen schwärzlichen Schicht überzogen, die zweifellos wohl aus unlöslichen Eisenoxydulverbindungen bestanden, und denen es wohl in der Hauptsache zuzuschreiben ist, daß die Eisenlösung mehr und mehr abnahm.

Es wurde nunmehr weiter versucht, durch ein eingebautes Rührwerk die Leistung des Eisenfilters zu heben. Wurden in Abständen von etwa je ½ Stunde die Eisenteilchen jeweils 1 Minute lang gerührt und nach Ablauf des ersten Schmutzwassers, welches im Durchschnitt der ersten 10 Liter bis zu 60 mgr Fe/l aufwies, weitere Fe-Bestimmungen gemacht, so zeigte es sich, daß durch diese Maßnahme die Eisenabgabe ziemlich gleichmäßig bei etwa 3—4 mgr/l erhalten werden konnte. Wurde dauernd gerührt, so stieg dabei die Eisenmenge auf etwa 8 mgr/l.

Es ergäbe sich demnach die Möglichkeit durch Rührwerke, die von Zeit zu Zeit in Tätigkeit treten, die losgelöste Eisenmenge in einer gewissen gleichbleibenden Höhe zu halten. Trotzdem erscheint diese Art der Regelung für die Praxis nicht sehr empfehlenswert, da durch das Rühren die Eisenteilchen zu stark mechanisch beansprucht werden und sich viel

ungelöster, schwärzlicher Eisenschlamm bildet. Auch eine dauernde Luftdurchspülung des Eisenfilters, welche verhüten sollte, daß Eisenhydroxydschlamm sich einlagerte, zeigte sich bezüglich der gleichmäßigen Gestaltung der Eisenlösung als unzureichend.

Es wurde daher davon abgesehen, Versuche in dieser Richtung weiter fortzusetzen. Vielmehr sollte weiterhin die andere von Sartorius vorgeschlagene Möglichkeit der elektrolytischen Beeisenung in ihrer grundsätzlichen Anwendbarkeit für die Zwecke in Vorversuchen geprüft werden. Diese Art der Beeisenung erschien von vorneherein insoweit günstiger gegenüber der durch Sauerstoffangriff verursachten Eisenlösung, als bei der Elektrolyse sich die Lösung des Eisens auf jeden Fall in gleichmäßiger Menge erzwingen läßt, wenn geeignete Strombedingungen vorliegen. Notwendig war es allerdings in erster Linie hier die Fragen zu klären, wie weit der verschiedene Wassercharakter, das heißt insbesondere der verschiedene Elektrolytgehalt der Wässer, die Eisenlösung bei bestimmten Stromdichten beeinflußte.

Die Anordnung, die nach einer Reihe von Vorversuchen hierüber zunächst Auskunft geben sollte, war folgende:

Durch Verdünnung des vorhandenen Leitungswassers mit destilliertem Wasser wurden Wasserproben mit abnehmendem Gehalt an leitenden Salzen hergestellt und durch Messungen die spezifische Leitfähigkeit der verschiedenen Wasserproben ermittelt. Dann wurden jeweils 5 Liter der einzelnen Proben in eine Glaswanne von etwa 10 Liter Faßkraft gebracht und in das Wasser 4 Eisenelektroden, die in einem Abstand von jeweils 15 mm nebeneinander befestigt waren, eingehängt. Diese Eisenelektroden bestanden aus schmiedeeisernen Platten. Die ins Wasser eintauchenden Flächen betrugen jeweils 8,5 qcm. Zwei der Platten waren als Anoden, zwei als Kathoden mit einer Gleichstromquelle verbunden. Der Gleichstrom wurde mit einer Spannung von 12 Volt aus einer Akkulomotorenbatterie mit einer Spannung von 26 resp. 86 Volt durch Umformung aus dem städtischen Netz bezogen. Es wurde nun jeweils bei den genannten Spannungen und bei den Wasserproben mit verschiedener Leitfähigkeit die während einer Stromdurchgangszeit von 3 Minuten sich ergebende anodische Eisenablösung gemessen. Die Messung des Eisens geschah in der

Weise, daß nach der Stromdurchgangszeit aus jeweils 1 Liter des beeisenten Wassers das durch Fällung isolierte Eisen durch Titration mit K $Mn0_4$ ermittelt wurde. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Elektrolytische Eisenlösung bei verschiedenen Spannungen und Leitfähigkeiten eines verdünnten Leitungswassers.

Stromdurchgangszeit 3 Minuten, 4 Elektroden aus Gußeisen, 2 Anoden, 2 Kathoden, eintauchende Fläche jeweils 8,5 qcm.

Leitfähigkeit des Wassers	Angelegte Spannung 12 Volt		Angelegte Spannung 25 Volt		Angelegte Spannung 86 Volt	
	Stromdichte während der Elektrolyse	Fe/l	Stromdichte während der Elektrolyse	Fe/l	Stromdichte während der Elektolyse	Fe/l
863 . 10^{-6}	1,3 A	11,11 mgr	1,7 A	18,52 mgr	4 A	30,04 mgr
639,5 . 10^{-6}	1 A	8,46 mgr	1,3 A	11,42 mgr	3,6 A	25,39 mgr
502,9 . 10^{-6}	0,8 A	5,29 mgr	1,2 A	9,52 mgr	3,5 A	20,16 mgr
209,3 . 10^{-6}	0,3 A	2,64 mgr	0,6 A	4,76 mgr	2,2 A	12,17 mgr
60,36 . 10^{-6}	unter 0,1A	1,59 mgr	0,2 A	2,65 mgr	1 A	6,61 mgr
30,45 . 10^{-6}	unter 0,1A	0,79 mgr	unter 0,1A	1,85 mgr	0,4 A	4,23 mgr

Es ist daraus zu ersehen, daß bei der Leitfähigkeit des gewöhnlichen Leitungswassers durch die erwähnten Spannungen schon erhebliche Eisenmengen in das Wasser gelangen, die sehr wahrscheinlich bei einer Anwesenheit von Humusstoffen zur Bildung der Eisenhumate und deren Ausfällung ausgereicht hätten. Je mehr allerdings die Leitfähigkeit des Wassers abnimmt, umso weniger Eisen wird naturgemäß in das Wasser abgeschieden, sodaß also bei sehr ionenarmen humusstoffhaltigen Wässern die elektrolytische Beisenung ohne weiteres nicht ausreichen dürfte. Vielmehr müßte in solchen Fällen an weitere unterstützende Maßnahmen gedacht werden, auf die weiter unten noch eingegangen werden soll.

Als weitere Beobachtung, die bei diesen Versuchen gemacht wurde, muß dann noch erwähnt werden, daß das losgelöste Eisen, solange noch ein ziemlicher Gehalt an vorübergehender Härte in den Wasserproben anwesend war, sehr schnell mit den Hydrokarbonaten unter Flockung von Eisenhydroxyd reagierte, eine Tatsache, die ebenfalls bei gleichzeitiger Anwesenheit von Humusstoffen eine große Rolle spielt.

Auf der Grundlage dieser Versuche wurde nun weiterhin ein praktischer Versuch der Entfärbung künstlich mit Humusstoffen versetzten Leitungswassers durch Verbindung der elektrolytischen Beeisenung mit nachfolgender Enteisung durch

Verwendung von Magnofiltermaterial angeschlossen. Dieses Magnofiltermaterial besteht aus gebrannten und passend gekörnten Dolomitgestein und hat nach den bisherigen Erfahrungen eine besondere Leistungsfähigkeit in der Zurückhaltung von feinen Eisenniederschlägen aufzuweisen. Die bei dem Reinigungsversuch angewendete Versuchsanordnung war folgende:

Das künstlich mit Huminsäure versetzte Wasser befand sich in einem hochgestellten Faß von etwa 100 Liter Faßkraft. Aus diesem Faß strömte das Wasser mit bestimmtem Druck von unten her in den Beeisenungsbehälter. Dieser bestand aus einem zylindrischen Gefäß von 50 cm Höhe mit einem Durchmesser von 20 cm und einem konischen Schlammablaß am unteren Ende und je einem seitlichen Zuführungshahn unten und oben. Jn dieses Gefäß wurden 2 Gußeisenplatten mit einer Größe von 23×12,5 cm mit einem gegenseitigen Abstand von 4 cm eingehängt. Nach Durchströmen dieses Beeisenungsbehälters durchströmte das beeisente Rohwasser dann nacheinander drei ähnliche weitere Zylindergefäße, deren erstes ein Vorfilter mit einer Mischung von Quarzkies und grober Magnomasse enthielt. Die Filtermasse hatte eine Stärke von ca 10 cm. Der weitere Zylinder diente dann als Ausgleich- und Reaktionsbehälter, der letzte enthielt Filtermaterial aus feinkörniger Magnomasse in einer Höhe von 40 cm. Die Ausflußgeschwindigkeit des Reinwassers betrug in der ersten Zeit während des Versuchs 1 Liter pro Minute, die angelegte Spannung 25 Volt, die Stromdichte etwa 1 Ampere. Später wurde die Stromdichte versuchsweise auf 1,5 bis 2,0 A, bei einer Spannung von 85 resp. 60 Volt unter besonderen Bedingungen an 2 Tagen gesteigert. Die Reinigungswirkung der Gesamtanlage wurde in der Weise festgestellt, daß die Verbrauchswerte von $KMn\,0_4$ im Rohwasser mit denen des ausfließenden Reinwassers verglichen wurden. Außerdem wurde festgestellt, welcher Eisengehalt durch die Beeisenung erzeugt wurde, und ob das Reinwasser in genügendem Maaße wieder enteisent war. Einen weiteren Anhaltspunkt für den Reinigungseffekt bot der Vergleich des gefärbten Rohwassers mit der etwaigen Färbung des Reinwassers, wobei der Grad der Entfärbung prozentual ausgedrückt werden konnte, wenn man die Entfärbung des Rohwassers als 0% entfärbt bezeichnete.

Versuche zur Entfärbung künstlichen humusstoffhaltigen Rohwassers durch aufeinanderfolgende elektrolytische Beeisenung und Enteisenung durch Magnofilter.

Versuchstag	Spannung des angelegten Gleichstromes	Stromdichte während der Elektrolyse	Reinwasserauslauf p. / Mi.	K Mn O_4— Verbrauch im Rohwasser	Beeisenung des Rohwassers	K Mn O_4— Verbrauch im Reinwasser	Eisengehalt im Reinwasser	Entfärbung im Reinwasser	Bemerkungen über Nachfüllungen
30/6	25	0,9	1 l/mi	16,1 mgr/l	7 mgr/l	1,1 mgr/l	unter 0,05 mgr/l	über 95%	
1/7	25	0,9	1 l/mi	24,0 mgr/l	12 mgr/l	0,6 mgr/l	unter	über 95%	
	"	"	"	15,0 mgr/l	12 mgr/l	0,98-2,1 mgr/l	0,05 mgr/l		Nachfüllg.
2/7	25	1,2	1 l/mi	30,3 mgr/l	7,4 mgr/l	4,1 mgr/l	unter 0,05 mgr/l	über 95%	
5/7	25	1,0	1 l/mi	33,1 mgr/l	10mgr/l	3 mgr/l			
	"	"	"	28,5 mgr/l	" "	0,3 mgr/l	unter 0,05 mgr/l	über 95%	Nachfüllg.
	"	"	"	17,7 mgr/l	" "	0,8 mgr/l			Nachfüllg.
6/7	25	1,0	1 l/mi	12,1 mgr/l	10 mgr/l	0,3 mgr/l			
	"	"	"	16,5 mgr/l	langsam ansteigend	4,0 mgr/l	unter 0,05 mgr/l	über 95%	Nachfüllg.
	"	"	"	19,5 mgr/l	im Behälter III	0,4 mgr/l			Nachfüllg.
7/7	25	0,9	1 l/mi	22,1 mgr/l	8,8 mgr/l	3,0 mgr/l durchschnittl.	unter 0,05 mgr/l	über 95%	
8/7	25	1,0	1 l/mi	34,1 mgr/l	8,8 mgr/l	3,4 mgr/l			
	"	"	"	14,2 mgr/l	langsam ansteigend (III)	3,3 mgr/l	unter 0,05 mgr/l	über 95%	Nachfüllg.
9/7	25	1,0	1 l/mi	36,1 mgr/l	12,6 mgr/l ansteigend (III)	2,2 mgr/l	unter 0,05 mgr/l	über 95%	
10/7	25	1,0	1 l/mi	14,8 mgr/l	18 mgr/l	1,0 mgr/l	unter 0,05 mgr/l	über 95%	
13/7	25	1,1	1 l/mi	74,8 mgr/l	8,8 mgr/l	10,3 mgr/l	0,2 mgr/l		
	85	1,5	1,5 l/mi	63,0 mgr/l	12,0 mgr/l	6,0 mgr/l			
		unter Zuschaltung v. Zusatzwiderstand 2,0		63,6 mgr/l	langsam ansteigend (III)	2,6 mgr/l 3,4 mgr/l	0,1 mgr/l 0,16 mgr/l	über 95%	Nachfüllg.
15/7	60	1,5 unter Zuschaltung v. Zusatzwiderstand	1,5 l/mi	61,3 mgr/l 74,3 mgr/l	14 mgr/l	3,2 mgr/l 2,9 mgr/l 3,8 mgr/l 4,6 mgr/l	unter 0,05 mgr/l	98%	

Die nebenstehende Tabelle gibt den Verlauf des Versuches während einer Reihe von Tagen wieder. Selbstverständlich mußte unter den gegebenen Verhältnissen der Versuch von Tag zu Tag durch längere Stunden hindurch unterbrochen werden. Auch gelegentliche notwendige Filterspülungen und Nachfüllungen des gefärbten Rohwassers machten Unterbrechungen notwendig.

Wie aus der Übersicht zu entnehmen ist, schwankte in der Zeit vom 30. 6. bis 10. 7. der KMn 0_4-Verbrauch in gewissen Grenzen zwischen etwa 15 mgr/l bis etwa 30 mgr/l. Im ganzen entsprach damit der Humusstoffgehalt etwa einem huminsauren Rohwasser mit mäßigem Gehalt an Humusstoffen. Die Beeisenungswerte im Rohwasser lagen in dieser Periode etwa um 8 bis 10 mgr/l. Es zeigte sich jedoch bei Eisenbestimmungen, die aus dem zweiten Behälter oberhalb des Vorfilters gemacht wurden, daß während längerer Versuchsdauer durch Stauung der Eisenhydroxydflocken oberhalb des Filters eine allmähliche Erhöhung der Eisengehalte im Liter hier stattfand. Die Eisenflockung selbst machte sich schon bei einem Gehalt von 7 mgr/l bemerkbar. Die Hauptmenge der sich bildenden Niederschläge wurde schon im Vorfilter zurückgehalten, wie man an der zunehmenden Klärung und Verminderung des Eisens im Verweilbehälter sehen konnte. Das ausfließende Reinwasser selbst wies einen Rückgang des K Mn 0_4-Verbrauchs auf, der meistens über 9/10 des K Mn 0_4-Verbrauchs des jeweiligen Rohwassers betrug. Gewisse Schwankungen kamen allerdings dabei vor, die aber an sich insofern unbeträchtlich waren, als die Hauptmenge der färbenden Substanzen tatsächlich beseitigt worden waren und ein schönes, klares Filtrat erhalten wurde. Das Eisen war im Reinwasser restlos oder bis auf sehr geringe Spuren beseitigt. Die Entfärbung betrug in den allermeisten Fällen über 95% der Ausgangsfärbung. Die elektrolytische Beeisenung zeigte demnach während dieses Versuchs bei den vorhandenen Wasserverhältnissen eine recht gute Anwendbarkeit und Wirksamkeit. Im Anschluß an diese Versuchsperiode wurde nunmehr am 13. 7. zunächst bei der gleichen Spannung der Humusstoffgehalt im Rohwasser bis zu einem K Mn 0_4-Verbrauchswert von 70 mgr/l erhöht. Dabei zeigte es sich, daß die Reinigungsleistung nicht mehr als so vollkommen angesehen werden konnte, wie bisher. Im Reinwasser befan-

den sich noch Humusstoffe mit einem K Mn 0_4-Verbrauchswert von 10,3 mgr/l. Erst nachdem die Spannung und damit die Stromdichte erhöht worden war und dadurch höhere Eisenlösungen erzielt wurden, steigerte sich auch hier wieder die Entfärbungswirkung bis zum Grade einer fast völligen Entfärbung. Dasselbe zeigte sich auch noch bei einem Versuch am 15. 7. unter ähnlichen Bedingungen, aber bei einer Spannung von 60 Volt resp. 1,5 Ampère Stromdichte. Die Durchflußgeschwindigkeit war in diesem Versuch sogar noch auf 1,5 l/mi erhöht worden. In weiteren Versuchen wurde nun nicht mehr gewöhnliches Leitungswasser, sondern einerseits Regenwasser genommen, das nur eine äußerst geringe Leitfähigkeit besaß und keine vorübergehende Härte aufwies, anderseits Leitungswasser, das erheblich mit aqua dest. verdünnt worden war. Bei den Regenwasserversuchen ergab sich erwartungsgemäß, daß nur mit hohen Spannungen bis über 100 Volt genügende Stromdichten von etwa 1—1,5 Ampère erzielt werden konnten. Eine Flockung des Eisens machte sich während des Durchlaufs kaum bemerkbar. Bei einem K Mn 0_4-Verbrauch im Rohwasser von 121 mgr/l zeigte sich im Reinwasser nur ein Rückgang bis auf einen Verbrauch von 50,8 mgr/l. d. h. das Reinwasser sah noch ziemlich gelbbraun aus. Außerdem war im Reinwasser nicht geflocktes Eisen in einer Menge von 5 bis 10 mgr/l nachweisbar. Ähnlich, wenn auch etwas günstiger, verlief ein Versuch mit stärker mit aqua dest. verdünntem Leitungswasser. Auch hier wurde keine genügende Entfernung der gefärbten Stoffe bewirkt, und es war nicht geflocktes Eisen in ziemlicher Menge im Reinwasser noch nachweisbar.

Die Erklärung, warum in diesen letzten Versuchen die Reinigungserfolge stark abnahmen, läßt sich zum Teil schon aus den bisherigen Versuchen entnehmen. Einerseits verhinderte die Ionenarmut des Rohwassers eine genügende Eisenlösung bei niedrigen Spannungen, andererseits fand das gelöste Eisen im Wasser nicht die notwendigen Bedingungen zur Umsetzung in flockendes Eisenhydroxyd und damit zur Niederschlagung der Eisenhumate.

Es wurde daher in weiteren Versuchen geprüft, wie sich die Bedingungen für eine wirksame Beeisenung verbessern ließen. Hierbei mußte zunächst auf Modellversuche wieder zurückgegriffen werden. Diese Modellversuche wurden in der

Weise angestellt, daß in der oben erwähnten Glaswanne Wassermischungen mit oder ohne Zusätze gleichmäßig unter denselben Bedingungen elektrolytisch beeisent wurden, und dabei Flockungstendenz und Beeisenungsgrad beobachtet wurden. So zeigte sich z. B., daß durch Erhöhung der Leitfähigkeit mittels Zusatz von Kochsalzlösung oder Calciumchloridlösung, bei dem gleichen Ausgangswasser Beeisenungsgrad und Flockungstendenz sehr verbessert werden konnten. Ein ähnlicher Befund konnte auch bei einem ziemlich ionenarmen, natürlichen Rohwasser aus dem Emsland gemacht werden. Auch hier zeigte Zusatz von Calciumchloridlösung infolge der Leitfähigkeit Erhöhung der Beeisenung und bessere Flokkungstendenz.

Veränderungen der Beeisenung und Flockungsbereitschaft ionenarmer Wasserproben durch Aenderung der Leitfähigkeit durch Zusatz von NaCl oder $CaCl_2$ lösungen bei elektrolyt. Beeisenung.

Als Elektroden zwei Gußeisenplatten mit Eintauchflächen von 12,5×13. Abstand 1 1/2 cm.

Zusammensetzung des vorgelegten Wassers	Spannung des angelegten Gleichstroms	Stromdichte während der Elektrolyse	Zeit des Stromdurchgangs	Beeisenungsgrad	Flockung	Leitfähigkeit × 25°
5 Liter Leitungswasser 1 : 6 mit aqua dest. verdünnt	25 V	0,3 A	10 Mi	7,7 mgr Fe/l	kaum sichtbar	147 · 10⁻⁶
5 Liter Leitungswasser 1 : 6 mit aqua dest. verdünnt + 150 ccm n/10 Na Cl + 100 ccm Huminsaurelösung	25 V	1,0 A	10 Mi	24 mgr Fe/l	sichtbar aber unvollständig	492 · 10⁻⁶
5 Liter Leitungswasser 1 : 6 mit aqua dest. verdünnt + 25 ccm Ca Cl_2 + 100 ccm Huminsaurelösg.	25 V	0,8 A	10 Mi	19,8 mgr Fe/l	gut	373,9
5 Liter natürliches humusstoffhaltiges Wasser, ionenarm	25 V	0,4 A	10 Mi	12,5 mgr Fe/l	nicht sichtbar	175 · 10⁻⁶
5 Liter natürliches humusstoffhaltiges Wasser wie vorher und 25 ccm Ca Cl_2	25 V	0,8 A	10 Mi	21,7 mgr Fe/l	klein aber deutlich	393 · 10⁻⁶

Die Verbesserung der Leitfähigkeit ionenarmer, humusstoffhaltiger Wässer scheint demnach der notwendige Weg

zur Erzielung einer genügenden Beeisenung bei kleinen Spannungen. Außerdem dürfte gleichzeitig die Erhöhung der Salzkonzentration die Flockungstendenz des gelösten Eisens erhöhen. Trotzdem waren diese Versuche jedoch insofern noch nicht zufriedenstellend, als die Ausflockungen nicht mit genügender Geschwindigkeit vor sich gingen. Man wird daher zur Verbesserung der Wirkung in dieser Hinsicht genötigt sein, außer der Verbesserung der Leitfähigkeit, solchen ionenarmen Wässern Zusätze zu machen, welche eine starke, entladende Wirkung auf die Eisenkolloide ausüben. In praktischer Hinsicht kommt hier in der Hauptsache das Aluminiumsulfat als Mittel der Wahl in Frage. Tatsächlich zeigten auch weitere Versuche in dieser Richtung bei ionenarmen humusstoffhaltigen Wässern, daß mit Hilfe solcher kombinierter Zusätze, welche gleichzeitig durch Erhöhung der Leitfähigkeit die Beeisenung fördern und eine Entladung der Eisenkolloide bewirken können, daß die elektrolytische Beeisenung auch in schwieriger gelagerten Fällen mit Erfolg zur Entfärbung resp. Reinigung der Humuswässer herangezogen werden kann.

Zusammenfassung.

1. Die in vielen Grundwässern auftretenden färbenden Humusstoffe werden nach den bisherigen Erfahrungen kurz gekennzeichnet. Insbesondere werden dabei die Beziehungen erörtert, welche die Humusstoffe als Humate zum Eisen aufweisen und welche den Anlaß dazu geben, eine Beeisenung der gefärbten Wässer zum Ausgangspunkt der Aufbereitung zu machen.
2. Hinsichtlich der Beeisenungsart erwies sich in Versuchen die Beeisenung durch Sauerstoffangriff auf metallisches Eisen als nicht genügend ausreichend zuverlässig.
3. Eine zuverlässigere Art der Beeisenung ließ sich durch die elektrolytische Eisenlösung bewirken. Sie ist aber ihrem Wesen nach abhängig von der Leitfähigkeit und dem besonderen chemischen Charakter der Wässer, kann aber auch in besonders gelagerten Fällen bei ionenarmen Wässern durch Zusatzmaßnahmen, welche Leitfähigkeit und Fällbarkeit des Eisens erhöhen, günstig gestaltet werden.

Literatur.

A. Gärtner: „Die Hygiene des Wassers". Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1915.

A. Ledebur: „Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien" Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1925, 12. Auflage.

S. Odén: „Die Huminsäuren". Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1922, 2. Auflage.

F. Sartorius: „Über ein neues Verfahren zur Entfernung von färbenden Humusstoffen bei der Trink- und Brauchwasserbereitung". Ges Ing. 59. Jahrg. 1936 Nr. 42.

F. Sartorius u. G. Wever: „Zur Frage der Lebensfähigkeit und Abtötung von Keimen in humusstoffhaltigen Trinkwässern", Ges. Ing. 58. Jahrg. 1935 Nr. 29.

F. Sartorius: Zur Frage der Entfärbung humusstoffhaltiger Wässer: „Vom Wasser" Band 12 erscheint 1938.

F. Ullmann: „Enzyklopädie der techn. Chemie". Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin.

Lebenslauf.

Ich, Elisabeth, Maria Capelle, wurde am 28. August 1913 zu Sterkrade als Tochter des Stadt-Veterinärrates Dr. Capelle geboren. Vom 6. Lebensjahre an besuchte ich zunächst das Lyzeum zu Sterkrade. Nachdem ich dort die Obersekundareife erlangt hatte, ging ich weiterhin drei Jahre auf das Oberlyzeum zu Mülhausen. Dort legte ich am 21. Februar 1933 die Reifeprüfung ab. Nach ½-jähriger Arbeitsdienstzeit studierte ich dann Ostern 34 bis Februar 38 an der Universität Münster Zahnheilkunde. Die zahnärztliche Vorprüfung wurde am 15. Juli 1935 abgelegt. Das zahnärztliche Staatsexamen wurde am 21. Januar 1938 beendet.